

10/509426  
Rec'd PCTO 24 SEP 2004  
PCT/JP 03/03780

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 3月27日

出願番号

Application Number:

特願2002-089729

[ST.10/C]:

[JP2002-089729]

出願人

Applicant(s):

三洋化成工業株式会社

REC'D 20 JUN 2003

WIPO PCT

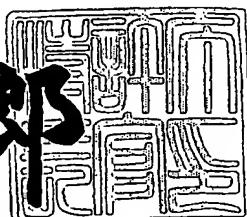
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出証番号 出証特2003-3041399

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P5600  
【提出日】 平成14年 3月27日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08F220/18  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業  
株式会社内  
【氏名】 由岐 剛  
【発明者】  
【住所又は居所】 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業  
株式会社内  
【氏名】 西田 稔  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002288  
【氏名又は名称】 三洋化成工業株式会社  
【代表者】 篠 哲男  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033031  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油添加剤及び潤滑油組成物

【特許請求の範囲】

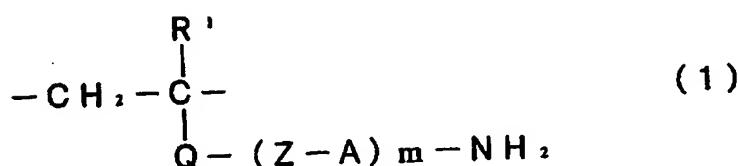
【請求項1】 下記一般式(1)で示される構成単位(A1)を含み、下記(I)～(III)の全てを満たすビニル重合体(A)からなることを特徴とする潤滑油添加剤。

(I) 1～200の1級アミン価を有する。

(II) 8～10の溶解性パラメーターを有する。

(III) 0.1～8のH L Bを有する。

【化1】

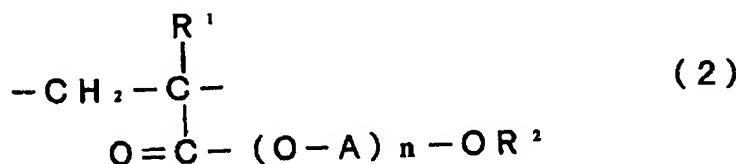


[式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、Qはカルボニル基または炭素数1～18のアルキレン基、Zは-O-または-NH-、Aは炭素数2～18のアルキレン基、mは0～30の整数であり、Qがカルボニル基のときはmは1もしくは2～30の整数である。]

【請求項2】 (A1)が、一般式(1)においてQがカルボニル基であり、Zが-O-である構成単位である請求項1記載の潤滑油添加剤。

【請求項3】 ビニル重合体(A)がさらに下記一般式(2)で示される構成単位(A2)を含有する請求項1または2記載の潤滑油添加剤。

【化2】



[式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、Aは炭素数2～18のアルキレン基、R<sup>2</sup>は炭素数1～24のアルキル基、アラルキル基もしくはアルケニル基、nは

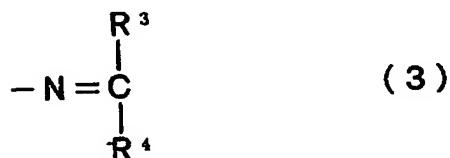
0もしくは1～30の整数である。】

【請求項4】ビニル重合体(A)において、(A1)：(A2)の質量比が0.1～50：99.9～50である請求項3記載の潤滑油添加剤。

【請求項5】構成単位(A2)が、一般式(2)においてR<sup>2</sup>が炭素数1～7のアルキル基でありnが0である構成単位(A21)およびR<sup>2</sup>が炭素数8～24のアルキル基でありnが0である構成単位(A22)からなり、(A21)：(A22)の質量比が0～80：100～20である請求項3または4記載の潤滑油添加剤。

【請求項6】ビニル重合体(A)が、下記一般式(3)で示される基を有する(メタ)アクリレート(共)重合体のN=C結合を加水分解することにより得られるビニル重合体である請求項1～5いずれか記載の潤滑油添加剤。

【化3】



[式中、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、または炭素数7～12のアラルキル基もしくはアルキルアラルキル基またはR<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>が相互に結合した炭素数4～12のシクロアルキレン基である。】

【請求項7】ビニル重合体(A)が、酸の非存在下に加水分解して得られることを特徴とするビニル重合体である請求項6記載の潤滑油添加剤。

【請求項8】請求項1～7のいずれか記載の潤滑油添加剤および希釈剤からなる潤滑油添加剤組成物。

【請求項9】請求項1～7のいずれか記載の潤滑油添加剤が20～90部および希釈剤が10～80部からなる潤滑油添加剤組成物。

【請求項10】基油の質量に基づいて0.01～40質量%の請求項1～7のいずれか記載の潤滑油添加剤を含有する潤滑油組成物。

【請求項11】摩擦調整剤である請求項1～7いずれか記載の潤滑油添加

剤。

【請求項12】 基油が、鉱物油、異性化パラフィンを含有する粘度指数100～160の高粘度指数油、炭化水素合成潤滑油、および／またはエステル系合成潤滑油である請求項10記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油添加剤に関する。詳しくは、摩擦係数向上能に優れた潤滑油添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境保護の気運が高まり、自動車の省燃費性がより一層要求されてきている。自動車の省燃費性を向上させるには、自動変速機を小型軽量化する方法があるが、そのために、潤滑油にクラッチ間の摩擦係数を上げる性能が求められている。しかしながら、現在の潤滑油ではその性能は十分でなく、さらなる改良が要求されている。

【0003】

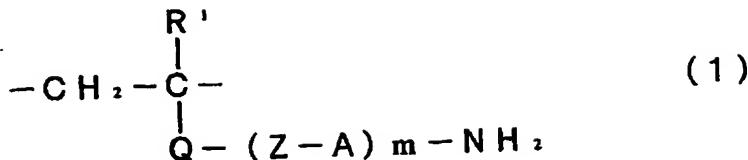
【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、銳意検討した結果、摩擦係数向上能に優れた潤滑油添加剤を見いだし本発明に至った。すなわち本発明は、下記一般式（1）で示される構成単位（A1）を含み、下記（I）～（III）の全てを満足するビニル重合体（A）からなることを特徴とする潤滑油添加剤、潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物である。

- (I) 1～200の1級アミン価を有する。
- (II) 8～10の溶解性パラメーターを有する。
- (III) 0.1～8のHLBを有する。

【0004】

## 【化4】



## 【0005】

式中、 $\text{R}'$ は水素原子またはメチル基、 $\text{Q}$ はカルボニル基または炭素数1～18、 $\text{Z}$ は $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ 、 $\text{A}$ は炭素数2～18のアルキレン基、 $m$ は0～30の整数であり、 $\text{Q}$ がカルボニル基のときは $m$ は1もしくは2～30の整数である。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

本発明における一般式(1)で示される構成単位(A1)において、 $\text{R}'$ のうち好ましいのはメチル基である。 $\text{Q}$ はカルボニル基もしくは炭素数1～18、好みしくは炭素数1～4、さらに好みしくは炭素数1のアルキレン基であり、 $\text{Q}$ のうち好ましいのはカルボニル基である。 $\text{Q}$ がカルボニル基の場合の $m$ は1もしくは2～30の整数、好みしくは1もしくは2～10である。 $\text{Q}$ が炭素数1～18のアルキレン基の場合の $m$ は0もしくは1～30の整数、好みしくは0もしくは1～3の整数である。 $\text{Z}$ は、好みしくは $-\text{O}-$ (エーテル基)である。 $\text{A}$ は、炭素数2～18のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基、1,2-ヘキシレン基、1,2-オクチレン基、1,2-ドデシレン基およびフェニルエチレン基などが挙げられる。これらのうち好みしくは炭素数2～4のアルキレン基である。

## 【0007】

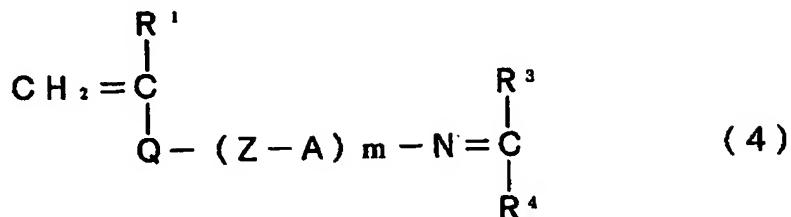
構成単位(A1)は以下の方法によりビニル重合体(A)中に導入することができる。

①下記一般式(4)で示される単量体(a)および必要によりその他の単量体を重合した後、 $\text{N}=\text{C}$ 結合を加水分解して、さらに必要により、加水分解により生

成した1級アミノ基が塩を形成している場合は、塩を形成している後述の酸成分を除去する方法。

【0008】

【化5】



【0009】

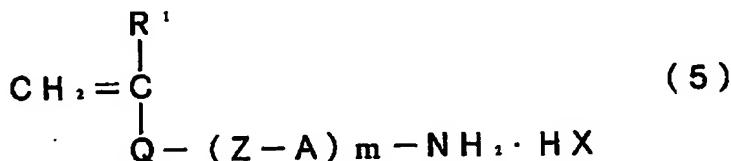
式中、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、または炭素数7～12のアラルキル基もしくはアルキルアラルキル基または $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ が相互に結合した炭素数4～12のシクロアルキレン基である。 $\text{R}^1$ 、 $\text{Q}$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{A}$ および $m$ は前記一般式(1)におけると同じである。

【0010】

②下記一般式(5)で示される1級アミノ基の塩を含有する単量体および必要によりその他の単量体を重合した後、塩を形成している酸成分を除去する方法。

【0011】

【化6】



【0012】

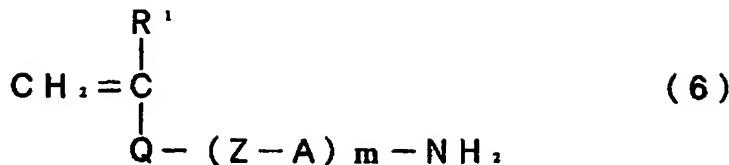
式中、 $\text{X}$ は、後述の酸成分から酸性水素原子を除いた残基であり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{Q}$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{A}$ および $m$ は前記一般式(1)におけると同じ。

【0013】

③下記一般式(6)で示される1級アミノ基含有の単量体および必要によりその他の単量体を重合する方法。

【0014】

【化7】



【0015】

式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{Q}$ 、 $\text{Z}$ 、 $\text{A}$ および $\text{m}$ は前記一般式（1）におけると同じ。

【0016】

①および②の方法において、塩を形成する酸成分のうち、無機酸としては炭酸、硫酸、塩酸、硝酸、ホウ酸および磷酸が挙げられる。有機酸としては、炭素数1～18のカルボン酸（蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、デカン酸、カプリン酸、ラウリン酸、オレイン酸など）、磷酸エステル（高級アルコールリン酸エステルなど）および硫酸エステル（高級アルコール硫酸エステルなど）が挙げられる。

【0017】

①～③の方法のうち、好ましくは①の方法である。

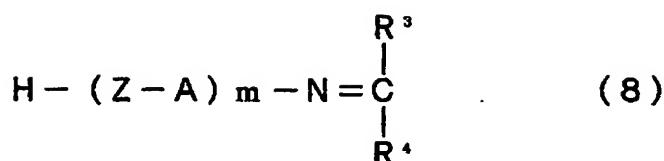
①の単量体は、②の単量体に比較して親油性が高く、油溶性単量体との共重合がし易いという点で好ましい。また、①は③に比較して、単量体の安定性が良好であるため副反応が起こりにくいという点で好ましい。

【0018】

①における一般式（4）で示される単量体は、 $\text{Q}$ がカルボニル基の場合は、下記一般式（7）で示される（メタ）アクリル酸またはそのエステルもしくはアミド形成性誘導体（a 1）と、下記一般式（8）で示されるシップ塩基（a 2）から得られる。

【0019】

【化8】



【0020】

式中、Dは $-\text{O}\text{H}$ 、 $-\text{O}\text{R}^5$ 、ハロゲン原子または $\text{C}\text{H}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-$ 、 $\text{R}^5$ は炭素数1～6のアルキル基であり、mは1～30の整数、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ は前記一般式(3)におけると同じ、 $\text{R}^1$ 、Q、ZおよびAは前記一般式(1)におけると同じである。

【0021】

(a 1) の具体例としては以下のものが含まれる。

(a 1 1) Dが $-\text{O}\text{H}$ のもの：(メタ)アクリル酸、

(a 1 2) Dが $-\text{O}\text{R}^5$ のもの：(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸iso-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸iso-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、

(a 1 3) Dがハロゲン原子のもの：(メタ)アクリル酸クロライド、(メタ)アクリル酸ブロマイド、(メタ)アクリル酸アイオダイドなど、

(a 1 4) Dが $\text{C}\text{H}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{COO}-$ のもの：(メタ)アクリル酸無水物

【0022】

(a 2) としては、

(a 2 1) Zが $-\text{O}-$ のもの：N-イソプロピリデン-2-ヒドロキシエチルアミン、N-1-メチルイソペンチリデン-2-ヒドロキシエチルアミン、N-イソプロピリデン-2-ヒドロキシエトキシエチルアミン、N-1-メチルイソペ

ンチリデン-2-ヒドロキシエトキシエチルアミンなど、

(a 22) Zが-NH-のもの: N-イソプロピリデン-2-アミノエチルアミン、N-1-メチルイソペンチリデン-2-アミノエチルアミン、N-イソプロピリデン-2-アミノエトキシエチルアミン、N-1-メチルイソペンチリデン-2-アミノエトキシエチルアミンなど、

(a 2) は、例えば、1級アミノ基含有アルコール（例えば2-アミノエタノール、2-アミノプロパノール、3-アミノプロパノール、2-アミノブタノール、3-アミノブタノール、4-アミノブタノールエステルなど）とケトン（シクロペタノン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジイソプロピルケトンなど）またはアルデヒド（ベンズアルデヒド、メトキシベンズアルデヒドなど）を必要により水と共に沸する溶媒（トルエン、ベンゼン、キシレンなど）を用い100℃またはそれ以上の温度で水を留出させて反応させて得られる。

(a 1) と (a 2) の反応は、例えば通常の脱水エステル化反応、エステル交換反応またはアミド化反応で合成される。

#### 【0023】

①における一般式 (3) で示される单量体のうち、Qがアルキレン基の場合は、(メタ)アリルアミン、アミノエチル(メタ)アリルエーテル、アミノエトキシエチル(メタ)アリルエーテルなどと、前述のケトン(ジメチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)との反応で得られる。

#### 【0024】

一般式 (3) で示される单量体 (a) の具体例としては、(メタ)アクリル酸とN-イソプロピリデン-2-ヒドロキシエチルアミンとのエステル、(メタ)アクリル酸とN-1-メチルイソペンチリデン-2-ヒドロキシエチルアミンとのエステル、(メタ)アクリル酸とN-イソプロピリデン-2-アミノエチルアミンとのアミド、(メタ)アクリル酸とN-1-メチルイソペンチリデン-2-アミノエチルアミンとのアミドなどが挙げられる。

#### 【0025】

(A) は、(A 1) の他に、他の構成単位を含むことが好ましく、他の構成単

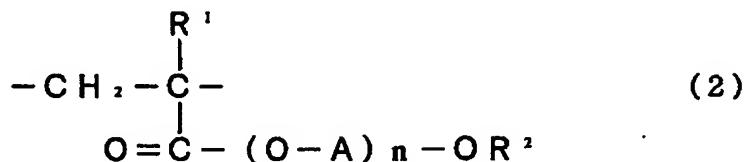
位としては、以下のものが挙げられる。

【0026】

下記一般式(2)で示される構成単位(A2)；

【0027】

【化9】



【0028】

式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基であり、好ましくはメチル基である。

Aは炭素数2～18のアルキレン基であり、一般式(1)で挙げた基と同様の基が挙げられ、好ましいものも同様である。

R<sup>2</sup>は直鎖もしくは分岐の炭素数1～24のアルキル基およびアルケニル基、並びに炭素数7～30のアラルキル基である。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-またはiso-プロピル基、n-、iso-、sec-またはt-ブチル基、n-、iso-、sec-またはネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、n-およびiso-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-およびiso-ノニル基、n-またはiso-デシル基、n-またはiso-ドデシル基、n-またはiso-トリデシル基、n-またはiso-テトラデシル基、n-またはiso-ペンタデシル基、n-またはiso-ヘキサデシル基、n-またはiso-オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、並びにテトラコシル基等が挙げられ、好ましくはメチル基、n-ブチル基、n-またはiso-ドデシル基、n-またはiso-トリデシル基、n-またはiso-テトラデシル基、n-またはiso-ペンタデシル基、n-またはiso-ヘキサデシル基、n-またはiso-オクタデシル基、エイコシル基、ドコシル基、並びにテトラコシル基である。

アルケニル基としては、ビニル基、(メタ)アリル基、1,2-ブテニル基、1,2-ヘキセニル基、1,2-オクテニル基、1,2-ドデセニル基、オレイル

基、およびリノレイル基などが挙げられる。

アラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルオクチル基およびフェニルドデシル基などが挙げられる。

一般式(2)におけるnは0もしくは1~30の整数、好ましくは0および1~4の整数である。

#### 【0029】

ビニル重合により、構成単位(A2)を与えるビニル単量体としては、例えば、下記の(b)および(c)が挙げられる。

(b) ; (メタ)アクリル酸アルキル、アルケニルおよびアラルキルエステル：アルキル基、アルケニル基およびアラルキル基としては、前述のアルキル基、アルケニル基およびアラルキル基が挙げられ、具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸2-デシルテトラデシルおよび(メタ)アクリル酸テトラコシル、(メタ)アクリル酸2-デシルテトラデシルなどが挙げられる。

#### 【0030】

(c) ; (ポリ)アルキレンジリコール [(ポリ)アルキレンジリコールはアルキレンジリコールおよびポリアルキレンジリコールを表す。以下同様の表現を用いる。] またはそのモノアルキルエーテルのモノ(メタ)アクリル酸エステル：具体例としては、ポリエチレンジリコール(エチレンジリコールの単位数9)モノメタクリレート、ポリエチレンジリコール(エチレンジリコールの単位数18)モノメタクリレート、ポリプロピレンジリコール(プロピレンジリコールの単位数3)モノメタクリレート、ポリエチレンジリコール(エチレンジリコールの単位数6)モノメチルエーテルモノメタクリレート、エチレンジリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテルモノメタクリレート、ポリプロピレンジリコール(

プロピレングリコールの単位数3) モノブチルエーテルモノメタクリレートなどが挙げられる。

## 【0031】

(A) は、(A1) および(A2) の他に、さらに他の構成単位(A3) を含むことができる。(A3) を付与するビニル単量体には以下のものが挙げられる。

## 【0032】

(d) アルキルアルケニルエーテル;

炭素数1~30の直鎖または分岐アルキル基を有するアルキルビニルエーテル、アルキル(メタ)アリルエーテル、アルキルプロペニルエーテルおよびアルキルイソプロペニルエーテルなどが挙げられる。(d) におけるアルキル基としては、前述のアルキル基が挙げられ、好ましくは炭素数1~20のアルキル基である。

具体的には、アルキルビニルエーテルとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテルなど、アルキル(メタ)アリルエーテルとしては、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、n-ブチルアリルエーテルなどが挙げられる。

これらのうちで好ましいものは、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルアリルエーテルおよびエチルアリルエーテルである。

## 【0033】

(e) (メタ) アクリル酸以外の不飽和カルボン酸のエステル;

(メタ) アクリル酸以外の不飽和モノカルボン酸【クロトン酸など】の炭素数1~30のアルキル、シクロアルキルもしくはアラルキルエステル、並びに不飽和ジカルボン酸【マレイン酸、スマール酸、イタコン酸など】の炭素数1~8のアルキルジエステル【マレイン酸ジメチル、スマール酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチルなど】が挙げられる。

## 【0034】

(f) 脂肪酸ビニルエステル;

脂肪酸中のアルキル基(直鎖もしくは分岐アルキル基)の炭素数(カルボニル炭

素は含まない)が1~30である脂肪酸のビニルエステルが含まれる。アルキル基の具体例としては前述のアルキル基が挙げられる。好ましくは炭素数1~22のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素数1~10のアルキル基である。具体的には、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、ヘプタン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニルおよびn-オクタン酸ビニルなどが挙げられる。

## 【0035】

## (g) ビニルケトン類;

炭素数1~8のアルキルもしくはアリールのビニルケトン【メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、フェニルビニルケトンなど】が挙げられる。

## 【0036】

## (h) 脂肪族炭化水素系ビニル単量体;

オレフィン系単量体、例えば、炭素数2~20のアルケン【エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセンなど】、および炭素数4~12のアルカジエン【ブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6ヘプタジエン、1,7-オクタジエンなど】が含まれる。

## 【0037】

## (i) 脂環式炭化水素系ビニル単量体;

炭素数6~20のもの、例えば、シクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ピネン、リモネン、インデン、ビニルシクロヘキセン、およびエチリデンビシクロヘプテンなどが挙げられる。

## (j) 芳香族炭化水素系ビニル単量体;

炭素数8~20のスチレン系単量体【スチレンおよびその誘導体、例えば $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-イソプロピルスチレン、4-ブチルスチレン、4-フェニルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ベンジルスチレン、4-クロチルベンゼン】、ならびにナフタレン系単量体例えば2-ビニルナフタレンなどが挙げられる。

## 【0038】

(k) 窒素原子含有单量体；

(k 1) アミド基含有ビニル单量体；

非置換もしくはモノアルキル（炭素数1～4）置換（メタ）アクリルアミド、  
〔（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（  
メタ）アクリルアミド、N-i-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-お  
よびi-ブチル（メタ）アクリルアミドなど〕、ジアルキル（炭素数1～4）置  
換（メタ）アクリルアミド〔N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N  
-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジn-ブチル（メタ）アクリルア  
ミド〕、N-ビニルカルボン酸アミド〔N-ビニルホルムアミド、N-ビニルア  
セトアミド、N-ビニル-n-およびi-プロピオニルアミド、N-ビニルヒド  
ロキシアセトアミド〕などが挙げられる。

## 【0039】

(k 2) 2～3級アミノ基含有ビニル单量体；

2級アミノ基含有ビニル单量体、例えば、アルキル（炭素数1～6）アミノア  
ルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリレート〔t-ブチルアミノエチルメタク  
リレート、メチルアミノエチル（メタ）アクリレートなど〕、炭素数6～12の  
ジアルケニルアミン〔ジ（メタ）アリルアミンなど〕、3級アミノ基含有ビニル  
单量体、例えば、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数2～6）  
(メタ)アクリレート〔ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチル  
アミノエチル（メタ）アクリレートなど、ジアルキル（炭素数1～4）アミノア  
ルキル（炭素数2～6）（メタ）アクリルアミド〔ジメチルアミノエチル（メタ  
）アクリルアミド、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミドなど〕、3級  
アミノ基含有芳香族ビニル系单量体〔N, N-ジメチルアミノスチレンなど〕、  
含窒素複素環含有ビニル系单量体〔モルホリノエチル（メタ）アクリレート、4  
-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、N-ビニルピロール、N-ビニルピロ  
リドン、N-ビニルチオピロリドンなど〕

## 【0040】

(k 3) 第4級アンモニウム塩基含有ビニル单量体；

前述の（b 102）に記載した3級アミノ基含有ビニル単量体を、4級化剤（炭素数1から12のアルキルクロライド、ジアルキル硫酸、ジアルキルカーボネート、およびベンジルクロライド等）を用いて4級化したものなどが挙げられる。具体的には、アルキル（メタ）アクリレート系第4級アンモニウム塩としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルオキシエチルメチルモルホリノアンモニウムクロライドなど；アルキル（メタ）アクリルアミド系第4級アンモニウム塩としては、例えば、（メタ）アクリロイルアミノエチルトリメチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルトリエチルアンモニウムクロライド、（メタ）アクリロイルアミノエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど；その他の第4級アンモニウム塩基含有ビニル系単量体としては、例えば、ジメチルジアリルアンモニウムメチルサルフェート、トリメチルビニルフェニルアンモニウムクロライドなどが挙げられる。

## 【0041】

（k 4）ニトリル基含有単量体；

（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。

（k 5）両性ビニル単量体；

N-（メタ）アクリロイルオキシ（もしくはアミノ）アルキル（炭素数1～10）N, N-ジアルキル（炭素数1～5）アンモニウム-N-アルキル（炭素数1～5）カルボキシレート（もしくはサルフェート）；

例えば、N-（メタ）アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-（メタ）アクリロイルアミノプロピルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、およびN-（メタ）アクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムプロピルサルフェートなどが挙げられる。

（k 6）ニトロ基含有単量体；

例えば4-ニトロスチレンなど。

## 【0042】

## (m) ヒドロキシル基含有ビニル単量体；

上記の(a3)以外の単量体で、ヒドロキシル基を含有する単量体、例えば芳香族ビニル単量体〔p-ヒドロキシスチレンなど〕、ビニルアルコール（酢酸ビニル単位の加水分解により形成される）、炭素数3～12のアルケノール〔(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-オクテノール、1-ウンデセノールなど〕、炭素数4～12のアルケンジオール〔1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1,4-ジオールなど〕、ヒドロキシアルキル（炭素数1～6）アルケニル（炭素数3～10）エーテル〔2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテルなど〕が挙げられる。

## 【0043】

## (n) ハロゲン含有ビニル単量体；

塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、塩化(メタ)アリル、ハロゲン化スチレン(モノおよびジクロルスチレンなど)等が挙げられる。

## 【0044】

## (o) カルボキシル基含有ビニル単量体；

モノカルボン酸基含有ビニル単量体、例えば、不飽和モノカルボン酸〔(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -メチル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸など〕、不飽和ジカルボン酸のモノアルキル(炭素数1～8)エステル〔マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステルなど〕；ジカルボン酸基含有ビニル単量体、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸など。

## 【0045】

ビニル重合体(A)において、構成単位(A1)は全構成単位の質量に基づいて、好ましくは0.1～50%、さらに好ましくは0.1～30%、特に0.1～20%である。

(A1)以外の構成単位のうち、好ましいのは(A2)である。

ビニル重合体(A)において、構成単位(A1)と(A2)の合計は全構成単位の質量に基づいて、好ましくは10～100%、さらに好ましくは30～100%

0%、特に50~100%である。

(A)における(A1)と(A2)の比率は質量比で好ましくは(A1):(A2)=0.1~50:99.9~50、さらに好ましくは1~40:99~60である。

#### 【0046】

(A2)のうち、さらに好ましいのは一般式(2)におけるnが0の構成単位、およびnが0の構成単位の2種以上の併用である。

特に好ましいのは、nが0の構成単位の2種以上の併用であり、最も好ましいのは、R<sup>2</sup>が炭素数1~7のアルキル基である構成単位(A21)とR<sup>2</sup>が炭素数8~24のアルキル基である構成単位(A22)の併用であり、その割合が質量比で(A21):(A22)=0~80:100~20、好ましくは0~40:100~60の場合である。

#### 【0047】

また、構成単位(A3)を付与する单量体のうち、好ましいのは、(k1)、(k4)およびこれらの2種以上の併用である。

#### 【0048】

また、(A3)を含む場合の全構成単位中の(A3)の比率は、全構成単位の質量に基づいて、好ましくは20%以下、さらに好ましくは0.1~10%である。

#### 【0049】

本発明におけるビニル重合体(A)の1級アミン価は、通常1~200、好ましくは5~100、特に好ましくは10~60である。1級アミン価が1未満では摩擦係数向上効果に乏しく、200を超えると基油への溶解性に乏しくなる。尚、1級アミン価は全アミン価から2、3級アミン価を差し引いたものである。

#### 【0050】

1級アミン価とは、以下のように、全アミン価から2、3級アミン価を引いたもので、1級アミンと当量の水酸化カリウムのmg数で表す。

全アミン価の測定法；

試料0. 1～10 gに酢酸／トルエン=1／1（容積比）50 ml加え、溶解し0.01mol/リットル～0.1mol/リットルの過塩素酸酢酸溶液で電位差滴定し、アミンを中和するのに必要な過塩素酸と当量の水酸化カリウムのmg数を算出する。尚、試料量と滴定液の濃度は、滴定量が1～10 mlなるように組み合わせを選定する。

## 2, 3級アミン価測定法：

試料0. 1～10 gにトルエン／イソプロパノール=1／1（容積比）50 ml加え、溶解し、50%サリチルアルデヒドをサンプルと同量加えて攪拌後、室温で30分放置する。0.01mol/リットル～0.1mol/リットルの塩酸水溶液又はアルコール溶液で電位差滴定し、2, 3級アミンを中和するのに必要な塩酸と当量の水酸化カリウムのmg数を算出する。尚、試料量と滴定液の濃度は、滴定量が1～10 mlなるように組み合わせを選定する。

### 【0051】

ビニル重合体（A）の溶解性パラメーター（SP値）は、下限が通常8、好ましくは8. 6、さらに好ましくは8. 8、特に好ましくは9. 0であり、上限が通常10、好ましくは9. 4、さらに好ましくは9. 3、特に好ましくは9. 2であり、溶解性パラメーターが上記範囲内であれば（A）の溶剤もしくは基油への溶解性が良好である。

なお、本発明におけるSP値は、Fedors法[Polymer Eng. Sci. 14 (2) 147-154, (1974)]における下記式によって算出される値である。

### 【0052】

### 【化10】

$$\delta = \left[ \frac{\Delta E_v}{V} \right]^{1/2}$$

### 【0053】

上記式において、 $\delta$ はSP値、 $\Delta E_v$ は凝集エネルギー、Vは分子容である。

## 【0054】

ビニル重合体（A）のH L Bは、下限が通常0. 1、好ましくは1、さらに好ましくは2であり、上限が通常8、好ましくは6、さらに好ましくは5であり、H L Bが上記範囲内であれば基油への溶解性が良好である。

本発明におけるH L Bは、有機化合物の有機性と無機性の概念に基づく小田法（「新・界面活性剤入門」p 197-201、三洋化成工業株式会社刊、1992年）における下記式によって算出されるH L Bである。

## 【0055】

## 【化11】

$$H L B = 10 \times \frac{\text{無機性}}{\text{有機性}}$$

## 【0056】

ビニル重合体（A）の重量平均分子量は、下限が好ましくは1, 000、さらに好ましくは5, 000、特に好ましくは10, 000であり、上限が好ましくは1, 000, 000、さらに好ましくは500, 000、特に好ましくは100, 000（G P Cによる測定：以下M<sub>w</sub>と略記する）である。

## 【0057】

本発明における（A）の物性値を調整する手段としては以下の方法が挙げられる。

例えば、重量平均分子量は、重合時の温度、単量体濃度（溶媒濃度）、触媒量、連鎖移動剤量などにより調整できる。

溶解性パラメーター（S P 値）は、構成単位のそれぞれのS P 値を利用して計算し、目的のS P 値になるように単量体の種類とモル比を採択することにより調整できる。

例えば、アルキル基の長さと分岐度によっても異なるが、エステル基、ニトリル基などを含有する単量体は、エーテル基などの基を含有する単量体に比較して通常はS P 値が大きい。

【0058】

(A)を得る方法は、構成単位 (A1)、並びに必要により (A2) および／または (A3) に誘導される単量体 [ (A1) については、好ましくは (a) ] を、従来から公知のラジカル重合で重合し、必要により加水分解などを行う方法が挙げられる。

重合法には、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法、噴霧重合法等が含まれる。

これらのうち、好ましくは溶液重合法であり、通常、溶剤中で、開始剤および単量体の存在下でをラジカル重合することにより製造できる。溶剤としては、例えば高沸点溶剤として溶剤精製油、イソパラフィンを含有するおよび／または水素化分解による高粘度指数油、炭化水素系合成油（ポリ $\alpha$ -オレフィン系合成潤滑油など）、エステル系合成油、ナフテン油等が挙げられる。有機溶剤としては、例えば炭化水素系溶剤（ペンタン、ヘキサン等）、芳香族系溶剤（トルエン、キシレン等）、アルコール系溶媒（オクタール、ブタノール等）、ケトン系溶媒（メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等）、アミド系溶媒（N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等）、スルホキシド系溶媒（ジメチルスルホキシド等）、及びこれらの2種以上の混合物をあげることができる。

開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤、有機ハロゲン化合物開始剤からなる群より選ばれる開始剤である。

アゾ系開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2-アゾビスイソブチレートなど)、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩（例えば塩酸塩）、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオニアミド等が挙げられる。

過酸化物系開始剤としては無機過酸化物 [過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等]、有機過酸化物 [過酸化ベンゾイル、ジ-t-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパ-

オキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシソブチレート、*t*-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジブチルパーオキシトリメチルアジペート、ベンゾイルパーオキシド、クミルパーオキシド、ラウリルパーオキシド等]が挙げられる。レドックス系触媒としては、アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩(例えば、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウムなど)、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、有機過酸化物など酸化剤との組合せによるもの等が挙げられる。

また、重合には連鎖移動剤を併用してもよく、このようなものとしては、例えばメルカプタン類(*n*-ラウリルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール等)、チオカルボン酸類(チオグリコール酸、チオリンゴ酸等)、2級アルコール類(イソプロパノール等)、アミン類(ジブチルアミン等)、次亜磷酸塩類(次亜磷酸ナトリウム等)等を挙げることができ、連鎖移動剤の量は全单量体の量に対して、好ましくは0.001~10質量%である。

#### 【0059】

重合制御の方法は、断熱重合法、温度制御重合法が挙げられる。反応温度としては、30~140℃、好ましくは50~130℃、特に好ましくは70~120℃である。また、熱による重合開始の方法の他に、放射線、電子線、紫外線などを照射して重合を開始させる方法を採ることもできる。好ましいものは温度制御した溶液重合法である。

さらに、共重合としては、ランダム付加重合または交互共重合のいずれでもよく、また、グラフト共重合またはブロック共重合のいずれでもよい。

#### 【0060】

前記一般式(3)で示されるN-アルキリデンアミノ基含有の单量体(a)が使用された場合、重合体中のN-アルキリデンアミノ基を加水分解してビニル重

合体（A）に変換する方法は、水のみによる方法、酸（例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、およびパラトルエンスルホン酸、酢酸などの有機酸）と水による方法が挙げられる。好ましくは水のみである。

酸を使用すると加水分解生成物が塩で得られるため、その後に塩を除去する工程が必要になり経済的ではない。反応温度としては室温～100℃、好ましくは50℃～90℃である。

また、加水分解後の過剰の水分は減圧下に除去することが好ましい。

#### 【0061】

本発明のビニル重合体（A）は、そのまま潤滑油添加剤として基油に添加してもよいが、粘度が高くて取り扱いにくい場合、基油への添加のし易さの観点から、必要により溶剤で溶解・希釈されて潤滑油添加剤組成物として基油に添加してもよい。

溶剤としては、後述の基油と同様のもの、および前述の重合法において挙げた溶剤と同様のものが使用でき、（A）の重合工程で使用した溶剤を除去せずにそのまま残してもよい。

溶剤で希釈する場合の潤滑油添加剤組成物の質量に基づく（A）の濃度の下限は好ましくは20%、さらに好ましくは30%、特に好ましくは40%であり、上限は好ましくは99%、さらに好ましくは90%、特に85%である。

#### 【0062】

本発明の潤滑油添加剤は、摩擦調整剤、耐摩耗剤、極圧剤、さび止め剤、腐食防止剤、清浄分散剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、抗乳化剤、乳化剤に適している。特に、摩擦調整剤に適している。

#### 【0063】

また、本発明の潤滑油組成物は、潤滑油添加剤と基油を必須成分とするものであり、用いることのできる基油としては特に限定はなく、例えば溶剤精製油、異性化パラフィンを含有するおよび／または水素化分解による粘度指数100～160の高粘度指数油、炭化水素合成潤滑油（ポリαオレフィン系合成潤滑油など）、エステル系合成潤滑油、並びにナフテン油が挙げられる。また、基油の動粘度は100℃において好ましくは1～20mm<sup>2</sup>/s、さらに好ましくは2～1

5 mm<sup>2</sup>/s のものがよい。

本発明の潤滑油組成物は、(A)が、基油の質量に基づいて通常0.01~40%の割合になるように潤滑油添加剤を配合したものである。潤滑油組成物がエンジン油として使用される場合には基油の質量に基づいて0.1~15%、ギヤ油として使用される場合には0.1~15%、自動変速機油(オートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油など)および作動油の場合は0.1~20%、トラクション油の場合は0.1~20%添加された場合に好ましい結果を与える。

#### 【0064】

本発明の潤滑油組成物は、他の任意成分、例えば清浄剤(スルフォネート系、サリシレート系、フェネート系、ナフテネート系のもの等)、分散剤(イソブテニルコハク酸イミド系、マンニッヒ縮合物系等)、抗酸化剤(ジンクジチオfosfate、アミン系、ヒンダードフェノール系等)、油性向上剤(脂肪酸系、脂肪酸エステル系等)、摩擦摩耗調整剤(モリブデンジチオfosfate、モリブデンカーバメイト等)、極圧剤(硫黄リン系、クロル系等)を本発明の効果を損なわない範囲内の量で含んでいてもよい。

本発明の潤滑油添加剤を添加した潤滑油組成物は、従来の潤滑油添加剤を添加した潤滑油組成物と比べ摩擦係数を向上させることができ、かつ、粘度指数向上能も有することから、駆動系潤滑油(マニュアルトランスミッション油、デファレンシャルギヤ油、オートマチックトランスミッション油、ベルトCVT油など)、作動油(機械の作動油、パワーステアリング油、ショックアブソーバー油など)、エンジン油(ガソリン用、ディーゼル用等)、トラクション油等に好適に用いることができる。特に湿式多板クラッチを有する自動変速機油に適している。

#### 【0065】

##### 【実施例】

以下に、実施例において本発明を説明するがこれに限定するものではない。実施例、比較例中の%および部は質量%および質量部を表す。

#### 【0066】

## GPCによる重量平均分子量の測定法：

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A  
 カラム : TSK gel GMH6 2本  
 測定温度 : 40°C  
 試料溶液 : 0.5質量%のTHF溶液  
 溶液注入量 : 200 μl  
 検出装置 : 屈折率検出器  
 標準 : ポリスチレン

\* (試料に一級アミンを含有する場合、試料に対し同質量部のサリチルアルデヒドを均一混合し、室温で1時間処理したものを測定試料とした)

## 【0067】

## (動粘度の試験方法)

JIS K2283 (1993年) の (ウッペローデ粘度計による) 方法で100°Cの動粘度を測定した。

## 【0068】

## (摩擦係数の試験方法)

JASO M348-95の方法で2000サイクル目の $\mu t$ および標準油T■との $\mu t$ 増減比を評価した。

装置 : 神鋼造機株式会社製 SAE No. 2クラッチ試験機

## 【0069】

## (粘度指数の試験方法)

JIS-K-2283 (1993年) の方法で行った。

## 【0070】

## (剪断安定性の試験法)

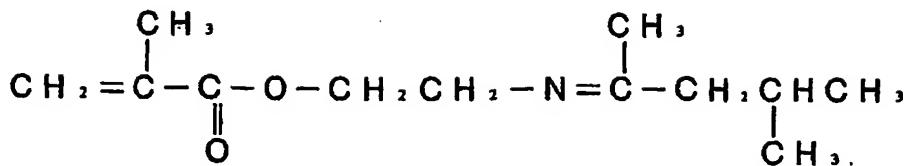
JASO M347-95の方法で100°Cの粘度低下率を求めた。

## 【0071】

尚、実施例において使用した化合物MIBKMA (略号) の構造は以下の通りである。

## 【0072】

## 【化12】



## 【0073】

## 実施例1

温度計、攪拌機、還流冷却器および窒素導入口を備えた耐圧反応容器に、トルエン1, 500部を仕込み、窒素置換を行った後、85℃に温調する。单量体（メタクリル酸メチル425部、メタクリル酸ドデシル5, 525部、メタクリル酸ヘキサデシル935部、メタクリル酸オクタデシル340部、MIBKMA1, 275部）、連鎖移動剤（ドデシルメルカプタン85部）、開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）34部）の混合液を2時間かけて滴下し、滴下終了からさらに2時間加熱攪拌を行った。その後、水924部を加え85℃で2時間加熱攪拌し加水分解する。つぎに、120℃に昇温し、減圧下で水およびトルエンを留去し、得られたポリマーをメタノールで再沈殿し、メタノール8, 700部で2回洗浄後、100℃で4時間減圧乾燥し、本発明の重合体（F1）を8, 000部得た。（F1）に鉱油（溶剤精製油）8, 000部を加えて120℃で均一に溶解して希釈し、本発明の潤滑油添加剤組成物（J1）とした。

## 【0074】

## 実施例2

单量体としてメタクリル酸ドデシル7, 132部およびMIBKMA1, 368部を用いる以外は実施例1と同様にして重合体（F2）を7, 960部得た。（F2）に鉱油7, 960部加える以外は実施例1と同様にして本発明の潤滑油添加剤組成物（J2）とした。

## 【0075】

## 比較例1

单量体にメタクリル酸メチル1, 275部、メタクリル酸ドデシル7, 225

部を用いる以外は実施例1と同様にして重合体(H1)を8500部得た。(H1)に鉱油7,960部加える以外は実施例1と同様に希釀して比較の潤滑油添加剤組成物(G1)とした。

## 【0076】

表1に、重合体(F1)、(F2)および(H1)について一級アミン価、Mw測定結果、SP値およびHLB値の計算結果を示す。

また、上記で得られた潤滑油添加剤組成物(J1)、(J2)または(G1)を、高粘度指数油(100℃の動粘度:3.0mm<sup>2</sup>/s)に溶解し、潤滑油組成物を作製した。その場合、潤滑油添加剤組成物の配合量は、潤滑油組成物の100℃の動粘度が6(mm<sup>2</sup>/s)になり、かつ潤滑油組成物が100部になるように調整した。このようにして得られた潤滑油組成物(Y1)、(Y2)および(Z1)について、 $\mu t$ 、 $\mu t$ 増減比、粘度指数、せん断安定性を評価した。

評価結果を表2に示す。

## 【0077】

## 【表1】

重合体	一級アミン価	重量平均分子量	溶解性パラメータ	HLB値
F 1	38	28500	9.2	2.9
F 2	40	27800	9.2	2.8
H 1	0	26700	9.1	2.6

## 【0078】

【表2】

		潤滑油組成物	含まれる潤滑油添加剤組成物 (部数)	含まれる重合体	$\mu_t$	$\mu_t$ 増減比	粘度指数	剪断安定性 (%)
実施例	1	Y1	J1 (24部)	F1	0.201	1.60	215	4.0
	2	Y2	J2 (24部)	F2	0.205	1.63	216	3.9
比較例	1	Z1	G1 (22部)	H1	0.178	1.41	215	3.5

【0079】

## 【発明の効果】

本発明の潤滑油添加剤を使用した潤滑油組成物は、従来のPMA系潤滑油添加剤を使用した潤滑油組成物と比べ摩擦係数向上効果に優れており、良好な剪断安定性と粘度指数向上能も有することから今後の自動車の省燃費性、ロングライフ性の要求に対応できるため、自動変速機油（AT油、CVT油）に好適に用いることができる。

また、耐摩耗剤、極圧剤、さび止め剤、腐食防止剤、清浄分散剤、流動点降下剤、粘度指数向上剤、酸化防止剤、抗乳化剤、乳化剤としても効果的であるため、ガソリンエンジン油、ディーゼルエンジン油、ギア油、作動油、ショックアブソーバー油、パワーステアリング油、切削油等に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 摩擦係数向上能に優れた潤滑油添加剤を提供する。

【解決手段】 特定の式で示される構成単位 (A1) を含み、下記 (I) ~ (III) の全てを満足するビニル重合体 (A) からなることを特徴とする潤滑油添加剤、潤滑油添加剤組成物および潤滑油組成物である。

(I) 1~200の1級アミン価を有する。

(II) 8~10の溶解性パラメーターを有する。

(III) 0.1~8のH L B を有する。

式中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基、Qはカルボニル基または炭素数1~18、Zは-O-または-NH-、Aは炭素数2~18のアルキレン基、mは0~30の整数であり、Qがカルボニル基のときはmは1もしくは2~30の整数である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002288]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住所 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

氏名 三洋化成工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**